



UFU - Universidade Federal de Uberlândia
Física Licenciatura - INFIS

MICHEL SANTOS XAVIER

**Espectroscopia fototérmica através da técnica
de Espelho Térmico**

UBERLÂNDIA-MG

2019

MICHEL SANTOS XAVIER

**ESPECTROSCOPIA FOTOTÉRMICA ATRAVÉS DA
TÉCNICA DE ESPELHO TÉRMICO**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de Física como requisito para a obtenção do título de licenciado em Física pela Universidade Federal de Uberlândia

Orientador: Djalmir Nestor Messias

**Uberlândia
2019**

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter me dado saúde e força para continuar nessa caminhada.

Agradeço a minha família por sempre estar do meu lado, me apoiando nos momentos difíceis e me incentivando durante toda minha vida escolar. Foi com ela que eu compartilhei todas as minhas alegrias e tristezas. Agradeço especialmente pela minha formação moral, foi ela que me ensinou a partilhar o que eu tenho, a sempre dar o meu melhor e a ter honestidade.

Agradeço aos meus amigos da UFU, meus companheiros de guerra, que me ajudaram a terminar o curso. Agradeço por cada momento inesquecível como os dias que passamos estudando junto, as conversas que tivemos e os churrascos que fizemos. Em especial ao do LITED me acompanharem durante toda minha graduação eles me ensinaram coisas que eu não poderia aprender em livros e artigos.

Agradeço aos meus amigos da vida, principalmente os que não estão mais entre nós, com eles eu aprendi lições que eu carrego até hoje. Seus conselhos e suas críticas serviram de inspiração que eu carregarei durante toda minha vida.

Aos professores do instituto de física, em especial ao Kagimura, Takahashi, Lúcio e Ana por serem mais que professores pra mim e sempre estarem dispostos a me ajudar e me orientarem durante minha formação.

Ao meu orientador Djalmir Nestor por ser um exemplo como pessoa e como profissional, por me ajudar durante todo esse projeto, por ter paciência em me ensinar. Sem ele esse não seria possível realizar esse projeto e esse documento.

Agradeço a Universidade Federal de Uberlândia e a todos os funcionários, por ter me dado suporte durante a graduação e pelas bolsas concedidas.

RESUMO

Neste trabalho investigamos a dependência do sinal de Espelho Térmico em função de diferentes parâmetros, como a absorção óptica, a posição relativa da amostra e o descasamento entre os feixes de prova e excitação. Foram utilizados modelos teóricos previamente desenvolvidos para amostras com baixa e alta absorção óptica. Em ambos os casos foram feitas simulações numéricas para encontrar configurações experimentais que maximizem o sinal a ser aferido. Foram variados parâmetros geométricos como a posição da amostra relativa à cintura do feixe de excitação, V , e o grau de descasamento entre os feixes de prova e excitação, m . Além disso, buscamos encontrar uma relação linear entre a variação do sinal transiente de Espelho Térmico e a potência de excitação. Encontramos que o sinal pode ser maximizado com a amostra na posição $V = 1.3$ e $V = 2.27$ para os modelos de baixa e alta absorção, respectivamente. Também foi encontrado que o valor ótimo de m é 20 para os modelos de baixa e alta absorção. Finalmente, a técnica de espelho térmico foi montada e foram realizadas medidas preliminares em uma amostra de alumínio.

Palavras-chaves: Espectroscopia fototérmica. Espelho Térmico. Simulação.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação da absorção da luz ao passar em um material .	12
Figura 2 – Deformação causada por um laser de excitação (LE). O laser de prova (LP) sofre os efeitos dessa deformação.	14
Figura 3 – Esquema da montagem experimental do espelho térmico . .	14
Figura 4 – Curva da intensidade normalizada do sinal de Espelho Térmico em função do tempo, usando o modelo LAM.	20
Figura 5 – (a) Variação percentual a intensidade com o fator m. (b) Transiente do espelho térmico quando se varia o m.	21
Figura 6 – Variação percentual a intensidade em função parâmetro V (a). Transiente do espelho térmico para $m = 1$ e diferentes valores de do parâmetro V (b).	23
Figura 7 – (a) Gráfico do transiente do espelho térmico quando se varia a potência de excitação. (b) Gráfico da variação percentual a intensidade com a potência de excitação.	23
Figura 8 – Gráfico da variação percentual a intensidade com relação ao θ_{et} (a). Gráfico do transiente do espelho térmico quando se varia o θ_{et} (b).	24
Figura 9 – simulação do comportamento transiente de uma amostra de manganês excitada em 514,5 nm com 9.64 mW de potência incidente.	26
Figura 10 – (a) Variação percentual a intensidade em função do parâmetro V. (b) Transiente do espelho térmico quando se varia o parâmetro V.	26
Figura 11 – (a) Variação percentual da intensidade em função do parâmetro o m. (b) Transiente do espelho térmico quando se varia o parâmetro m.	27
Figura 12 – (a) Variação percentual da potência de excitação. (b) Transiente do espelho térmico quando se varia a potência de excitação.	27
Figura 13 – Amostra de Alumínio.	28

Figura 14 – (a) Gráfico do transiente de espelho térmico da amostra de alumínio com uma potência de 97 mW. (b) Gráfico do transiente de espelho térmico da amostra de alumínio com uma potência de 85 mW.	30
Figura 15 – (a) Gráfico do transiente de espelho térmico da amostra de alumínio com uma potência de 70 mW. (b) Gráfico do transiente de espelho térmico da amostra de alumínio com uma potência de 60 mW.	30
Figura 16 – (a) Gráfico do transiente de espelho térmico da amostra de alumínio com uma potência de 46 mW. (b) Gráfico do transiente de espelho térmico da amostra de alumínio com uma potência de 36 mW.	31
Figura 17 – Sinal de espelho em função da potência do laser de excitação.	31

SUMÁRIO

	LISTA DE FIGURAS	5
1	INTRODUÇÃO	8
2	INTERAÇÃO DA LUZ COM MATÉRIA	11
2.1	ABSORÇÃO DA LUZ	12
3	ESPECTROSCOPIA FOTOTÉRMICA	13
4	SIMULAÇÕES NUMÉRICAS DO COMPORTAMENTO DO SINAL DE ESPELHO TÉRMICO EM DIFEREN- TES CONDIÇÕES GEOMÉTRICAS	19
4.1	SIMULAÇÕES DOS MODELOS LAM E HAM	19
4.1.1	MODELO LAM	19
4.1.2	MODELO HAM	25
4.2	MEDIDAS PRELIMINARES DO SINAL DE ESPELHO TÉRMICO DE UMA AMOSTRA METÁLICA	28
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS . . .	33
	REFERÊNCIAS	35

1 INTRODUÇÃO

Em 1917 Einstein demonstrou a possibilidade de um fóton estimular um átomo ou molécula excitada a emitir outro fóton com energia correspondente (EINSTEIN, 1917). Esse fenômeno, chamado hoje de emissão estimulada, é a base para o funcionamento de um laser (*light amplification by stimulated emission of radiation*).

Apenas 43 anos depois do artigo de Einstein, em 1960, foi criado o primeiro laser o que marcou o início da revolução dos lasers. Os lasers passaram a ser usados em diversas funções na década de 1960. Eles foram vastamente utilizados para pesquisas sobre saúde ser uma fonte de luz de alto brilho, alta intensidade e alta coerência (MARSHALL, 2015). Outro campo em que os lasers tem um papel fundamental é o campo da espectroscopia pois suas características permitem controlar as condições do experimento.

A espectroscopia é um ramo da física que estuda a radiação que é refletida, absorvida, transmitida, espalhada ou emitida por uma substância. Essa radiação pode ser em forma de partículas como elétrons, nêutrons e prótons ou na forma de fótons (radiação eletromagnética). Esse fato garante várias possibilidades para a espectroscopia, podendo variar o material de interesse, o método de estudo empregado e a radiação de utilizada (SOLÉ; BAUSA; JAQUE, 2005).

Um desses tipos de espectroscopia é a que utiliza de radiação eletromagnética para induzir fenômenos térmicos no material de estudo. Nesse processo a energia da luz que incide sobre o material é absorvida induzindo mudanças nas propriedades ópticas e térmicas do material, possibilitando o estudo das mesmas.

Esse tipo de espectroscopia é chamado espectroscopia fototérmica.

O efeito fototérmico foi descoberto junto com o efeito fotoacústico por Alexandre Graham Bell em 1880. Como naquele século careciam de recursos tecnológicos para o estudo aprofundado desses fenômenos eles eram considerados apenas curiosidades científicas. Esse problema seria resolvido com advento do laser na década de 60 possibilitando uma fonte de luz bem focalizada, com forma definida e de alta potência para o estudo fototérmico, permitindo induzir o aquecimento desejado (ALMOND; PATEL; PATEL, 1996).

Uma das técnicas fototérmicas mais conhecidas e bem desenvolvidas é a de lente térmica. Ela consiste em usar dois lasers um com o diâmetro menor para aquecer a amostra e outro com diâmetro maior com o intuito de “provar” os efeitos fototérmicos causados na amostra. A análise do feixe de prova é feita por um fotodetector que obtém variação da intensidade desse feixe de acordo com o tempo (JACKSON et al., 1981).

Essa técnica é usada atualmente no Laboratório de Espectroscopia Óptica da UFU, porém ela apresenta limitações como, por exemplo, só conseguir estudar materiais transparentes e não conseguir obter propriedades mecânicas.

Com o intuito de solucionar esses problemas Malacarne et al. (2008) desenvolveram a técnica de espelho térmico que é bastante similar a de lente térmica, porém ao invés de atravessar a amostra o feixe de prova deve refletir na superfície da amostra antes de ser detectado, isso possibilita a análise de materiais opacos e semi-transparentes.

Essa técnica foi usada por Sato (2009) para obter a difusividade térmica e eficiência quântica de luminescência de vidros dopados com íons terra-raras obtendo um resultado bem próximo ao obtido pela lente térmica. Nesse mesmo

trabalho foi obtida a difusividade térmica do manganês metálico obtendo um valor próximo ao da literatura.

Neste trabalho visamos implementar a Técnica de Espelho Térmico, ET, junto ao Laboratório de Espectroscopia Óptica, do Grupo de Propriedades Ópticas e Térmicas de Materiais. Para isto foram realizadas simulações numéricas utilizando dois dos três modelos desenvolvidos para a análise dos dados experimentais. Essas simulações visam otimizar os parâmetros geométricos do aparato experimental de forma a maximizar a aquisição do sinal de ET.

2 INTERAÇÃO DA LUZ COM MATÉRIA

Na segunda metade do século XVII *Francesco Maria Grimaldi* (1618-1703) descobriu o fenômeno de difração ao observar pequenas bandas de luz na sombra de um bastão iluminado. Esse fenômeno foi interpretado corretamente por *Robert Hooke* (1635-1703) como um fenômeno da teoria ondulatória após ele observar a interferência entre as faces de um filme fino. *Cristiann Huygens* (1629-1695) permitiu a compreensão de outros dois fenômenos, a reflexão e a refração ao introduzir o princípio de Huygens que supõe que cada frente de onda é composta por infinitas fontes pontuais. (ZILIO, 2009)

Os fenômenos de difração, reflexão e refração descrevem efeitos que a luz sofre ao interagir com um meio material. Esses fenômenos são de grande interesse pois com seu entendimento permitiu desenvolver métodos para estudar as propriedades desses meios. Alguns exemplos dessa aplicação são: difração usada para estudar a estrutura molecular de materiais como cristais (BLEICHER; SASAKI, 2000) e moléculas (KUCHITSU, 1968); refração usada para obter a difusividade térmica através de técnicas como a lente térmica (LIMA et al., 1999) e a reflexão usada para retirar propriedades como o coeficiente de Poisson e coeficiente de expansão térmica usando técnicas como o espelho térmico (ASTRATH et al., 2008).

Outro efeito interessante para o estudo de materiais é a absorção da luz. Como o nome indica esse efeito ocorre quando um feixe luminoso incide sobre um material e parte dele é absorvido resultando em uma queda de intensidade do feixe após o material. Essa propriedade é essencial para o estudo de materiais

pois permite a obtenção de diversas outras propriedades.

2.1 ABSORÇÃO DA LUZ

A absorção como o nome indica é a atenuação da luz quando ela passa por um meio como indicado na figura 1.

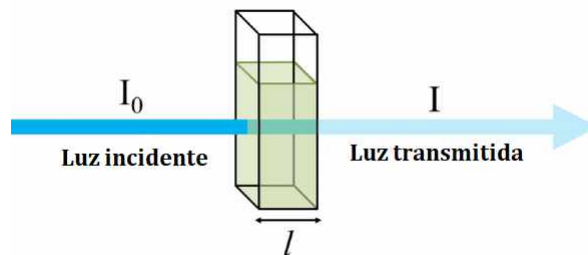


Figura 1 – Representação da absorção da luz ao passar em um material

Fonte: EDINBURG INSTRUMENTS

Experimentalmente essa atenuação pode ser descrita pela equação 2.1:

$$dI = -A_e I dx, \quad (2.1)$$

onde I é a intensidade da luz a uma distância x dentro do meio e A_e é o coeficiente de absorção do material.

Essa é uma equação separável cuja solução é a equação 2.2:

$$I = I_0 e^{(-A_e x)}. \quad (2.2)$$

A relação 2.2 é conhecida como Lei de Beer-Lambert. Essa relação é essencial para a descrição dos fenômenos fototérmicos pois ela descreve como o feixe de excitação é absorvido pela amostra permitindo analisar espacialmente o aumento de temperatura na amostra, como foi feito por Malacarne et al. (2008).

3 ESPECTROSCOPIA FOTOTÉRMICA

A espectroscopia é a área da física que estuda o processo de interação da radiação com um material. A espectroscopia fototérmica estuda especificamente os efeitos provocados pela transformação da radiação eletromagnética incidente em calor. Os tipos de espectroscopia são classificados de acordo com os efeitos que são causados na amostra como mudança de pressão, temperatura, mudança no índice de refração e deformações em sua superfície. A escolha de uma técnica fototérmica deve levar em conta as características da amostra, do ambiente, dos meios de medida e dos objetivos dessa medida (SELL, 2012).

O uso de métodos fototérmicos tem sido amplamente difundido desde a revolução dos lasers em 1960 por terem uma ampla aplicabilidade, não destruir a amostra e uma alta sensibilidade comparado com outros métodos. Uma característica em comum em quase todos os métodos de espectroscopia fototérmica é a modulação do laser de excitação (que induz o efeito fototérmico), sendo possível assim estudar a variação temporal do fenômeno.

Um exemplo método fototérmico é a técnica de Espelho Térmico que estuda a deformação em uma superfície causada pela conversão da luz incidente em calor, vide figura 2. Essa deformação pode ser estudada usando uma outra fonte de luz permitindo obter a difusividade térmica (D), condutividade térmica (k), caminho ótico (ds/dT) e o coeficiente de Poisson (ν) do material (SATO, 2009).

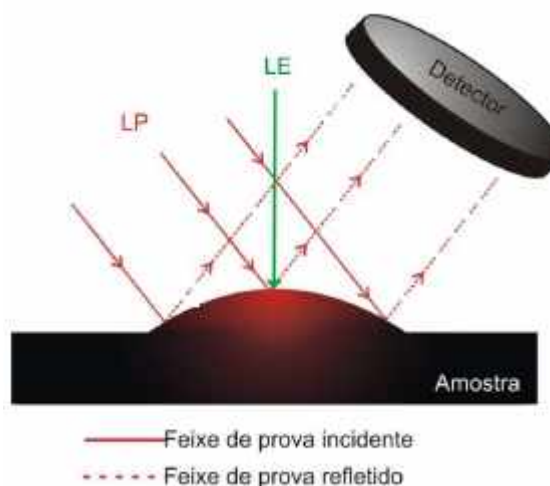


Figura 2 – Deformação causada por um laser de excitação (LE). O laser de prova (LP) sofre os efeitos dessa deformação.

Fonte: Sato (2009)

O arranjo experimental do espelho térmico está ilustrado na figura 3 e é semelhante ao arranjo experimental da lente térmica com exceção que o feixe de prova é refletido na amostra. Um dos cuidados que devem ser tomados ao utilizar essa técnica é o de que as amostras utilizadas devem ser bem polidas com o intuito de evitar que a luz seja espalhada pela superfície na reflexão.

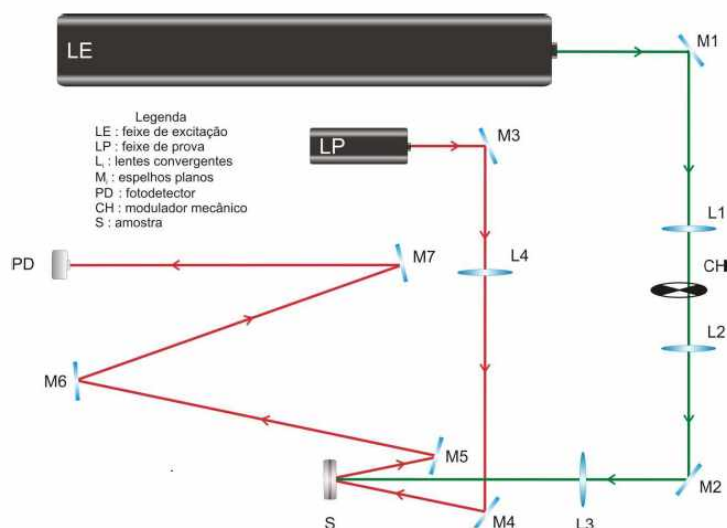


Figura 3 – Esquema da montagem experimental do espelho térmico

Fonte: Astrath et al. (2009)

Nessa configuração o laser de excitação, que deve ter um modo gaussiano,

passa pela lente L1 que tem a função de focar o feixe no chopper CH para garantir o menor tempo de obstrução e desobstrução possível. Após passar pelo chopper o feixe passa pela lente L2 que serve para colimar novamente o feixe que passará na lente L3 cuja função é controlar o tamanho da cintura de feixe na amostra. Já o feixe de prova que também deve ter característica gaussiana passa pela lente L4 que controla a cintura do feixe de excitação na amostra onde ele é refletido até chegar no fotodetector.

Alguns cuidados devem ser que devem ser tomados ao utilizar essa técnica são, por exemplo: a absorção do laser de excitação (LE) deve ser muito maior que a absorção do laser de prova (LP), de forma que os efeitos térmicos do laser de prova sejam desprezíveis; os feixes devem ser quase colineares; a cintura de feixe do LP deve ser maior que a cintura de feixe do LE para que o LP consiga provar de todo o efeito causado pelo LE, pois a área deformada da amostra é maior que a área aquecida pelo laser e a amostra deve ter uma refletividade alta.

Feitas essas considerações e a aproximação de uma amostra semi-infinita, ou seja, que o comprimento da amostra é bem maior que as cinturas de feixe dos raios na amostra, a amplitude do campo elétrico no detector é dada pela equação 3.1 (MALACARNE et al., 2008).

$$U(z_1+z_2,t) = C_1 \int_0^\infty e^{-(1+iV)g} \cdot e^{i\phi(g,t)} dg \quad (3.1)$$

$$V = \frac{z_1}{z_{cp}} + \frac{z_{cp}}{z_2} \left(1 + \left(\frac{z_1}{z_{cp}} \right) \right) \quad (3.2)$$

V é a posição relativa da amostra à cintura do feixe de excitação, z_1 é a distância do foco do feixe de prova até a amostra, z_{cp} é o parâmetro de Rayleigh do feixe de prova, z_2 a distância da amostra até o detector, C_1 é uma constante

e ϕ é a variação de fase induzida no feixe de prova, após sua passagem pela amostra. Esta variação pode ser calculada a partir da equação de difusão de calor e das equações termoelásticas que descrevem o aquecimento e deformação da superfície da amostra (SATO, 2009). A resolução completa desse modelo foi feita por Malacarne et al. (2008). A fase induzida para esse modelo é:

$$\phi(g, \tau) = \frac{\theta_{et}}{t_c} \int_0^\infty \alpha^2 \exp\left(-\frac{1}{8}\alpha^2 \omega_{0e}^2\right) \cdot f(\alpha, \tau) J_0(\sqrt{mg} \omega_{0e} \alpha) d\alpha \quad (3.3)$$

$$f(\alpha, \tau) = \frac{2\sqrt{t_c} \tau A_e \omega_{0e} \exp\left(-\frac{\alpha \omega_{0e} \tau}{4t_c}\right)}{\sqrt{\pi} \alpha^4 - \alpha^2 A_e^2} - \frac{\tau A_e \omega_{0e}^2 \operatorname{erfc}\left(\frac{\sqrt{\tau} \alpha \omega_{0e}}{2\sqrt{t_c}}\right)}{\alpha^3 - \alpha A_e^2} + \frac{2t_c}{\alpha^3 (\alpha^2 - A_e^2)^2} \cdot \left[(A_e^3 - 3\alpha^2 A_e) \operatorname{erf}\left(\frac{\sqrt{\tau} \alpha \omega_{0e}}{2\sqrt{t_c}}\right) + 2\alpha \left\{ \left[1 - \exp\left(\frac{(A_e^2 - \alpha^2) \omega_{0e}^2}{4t_c/\tau}\right) \right] \operatorname{erfc}\left(\frac{\sqrt{\tau} \alpha \omega_{0e}}{2\sqrt{t_c}}\right) \right\} \right] \quad (3.4)$$

Com:

$$\theta_{et} = \frac{P_e A_e \alpha_t (1 + \nu)}{\lambda_p k} \varphi \quad (3.5)$$

$$t_c = \frac{\omega_{0e}^2}{4D} \quad (3.6)$$

$$m = \left(\frac{\omega_{1p}}{\omega_{0e}} \right)^2 \quad (3.7)$$

Onde ω_{0e} é a cintura de feixe na amostra, τ é o tempo após a incidência do feixe na amostra, A_e é a absorção da amostra, t_c é o tempo característico de espelho térmico (o mesmo usado na lente térmica), θ_{et} é o sinal de espelho térmico, erf é uma função de erro, erfc é uma função de erro complementar e J_0 é a função de Bessel modificada de ordem zero. θ_{et} depende da potência de excitação utilizada (P_e), da absorção da amostra para o comprimento de onda

do laser de excitação (A_e), do coeficiente de expansão térmica linear (α_t), do coeficiente de Poisson (ν), do comprimento de onda do laser de prova (λ_p), da condutividade térmica do material (k) e da fração de energia convertida em calor pela amostra (ϕ). O parâmetro m é a grau de acoplamento dos feixes e depende de (ω_{1p}) da cintura do feixe de prova na amostra e da cintura do feixe de excitação na amostra (ω_{0e}). Já t_c depende da cintura de feixe do laser de excitação (ω_{0e}) e a difusividade térmica do material (D).

Realizar simulações computacionais usando o Beer Lambert's Model (BLM) requer muito tempo de computação. Porém existem duas aproximações que permitem diminuir o tempo de computação, o Low Absorption Model (LAM) onde a absorção da amostra tende a zero e o High Absorption Model (HAM) onde a absorção da amostra tende ao infinito.

O modelo LAM desenvolvido por Astrath et al. (2007) foi o primeiro modelo de espelho térmico desenvolvido. Esse modelo vem sendo usado para amostra com absorção em torno de $10^2 m^{-1}$, como vidros dopados de terra rara (ASTRATH et al., 2008). Esse modelo apresenta a variação de fase mais simples dentre os três modelos. Essa variação de fase pode ser descrita como:

$$\phi(g, \tau) = \sqrt{2\pi} \cdot \theta_{et} \omega_{0e}^2 \left(\frac{1}{\sqrt{\frac{2\tau}{t_c} + 1}} \exp\left(-\frac{gm}{\frac{2\tau}{t_c} + 1}\right) \left(2gm + \frac{2\tau}{t_c} + 1\right) I_0\left(\frac{gm}{\frac{2\tau}{t_c} + 1}\right) + 2gm I_1\left(\frac{gm}{\frac{2\tau}{t_c} + 1}\right) - \exp(-gm) ((2gm + 1) I_0(gm) + 2gm I_1(gm)) \right) \quad (3.8)$$

Onde g é uma variável de integração, I_0 é a função de Bessel de ordem zero e I_1 é a função de Bessel de primeira ordem.

Já o modelo HAM (Hight Absorption Model), que corresponde a aproximação

do modelo BLM para altas absorções, foi desenvolvido por Sato et al. (2008). Usualmente esse método pode ser usado para obter as propriedades ópticas e térmicas de amostras metálicas, como o manganês e o cobre, cujas absorções são da ordem de $10^7 m^{-1}$ (ADACHI, 2012).

$$\phi(g, \tau) = \frac{\theta_{et}}{t_c} \int_0^\infty \alpha^2 \exp\left(-\frac{1}{8}\alpha^2 \omega_{0e}^2\right) \cdot f(\alpha, \tau) J_0(\sqrt{mg} \omega_{0e} \alpha) d\alpha \quad (3.9)$$

$$f(\alpha, \tau) = \frac{\tau \omega_0^2}{\alpha} \operatorname{erfc}\left(\frac{\sqrt{\tau} \alpha \omega_0}{2\sqrt{t_c}}\right) - \frac{2\tau t_c \omega_0 \exp\left(-\frac{\tau \alpha^2 \omega_0^2}{4t_c}\right)}{\alpha^2 \sqrt{\pi}} \frac{2t_c}{\alpha^3} \operatorname{erf}\frac{\sqrt{\tau} \alpha \omega_0}{2\sqrt{t_c}} \quad (3.10)$$

Finalmente a intensidade do feixe de prova no detector é dada pela equação 3.11 substituindo as equações 3.3, 3.8 e 3.9 em 3.1, de acordo com o caso de interesse, e integrando numericamente.

$$I = |U(z_1 + z_2, \tau)|^2 \quad (3.11)$$

Experimentalmente, o comportamento transiente desta intensidade é obtido por um detector ligado a um osciloscópio. Da análise posterior deste transiente obtém-se as propriedades termo-ópticas da amostra.

4 SIMULAÇÕES NUMÉRICAS DO COM- PORTAMENTO DO SINAL DE ES- PELHO TÉRMICO EM DIFERENTES CONDIÇÕES GEOMÉTRICAS

4.1 SIMULAÇÕES DOS MODELOS LAM E HAM

A equação 3.11 só possui solução numérica. Para resolvê-la é necessário utilizar algum software de análise de dados. As simulações nas seções posteriores foram feitas no software Mathematica 10.0, que é um software de análise de dados que utiliza a linguagem Wolfram e permite a análise de diversos problemas na área de ciências exatas. As simulações estão disponíveis para consulta no GitHub do autor.¹

Nesse programa foram feitas simulações do comportamento da curva de intensidade quando variamos parâmetros geométricos do experimento com o objetivo de encontrar possíveis valores que otimizem o sinal obtido. Os parâmetros de interesse foram V , definido na equação 3.2, m definido na equação 3.7, e a potência de excitação (P_e).

4.1.1 MODELO LAM

O modelo LAM (Low Absorption Model) é uma simplificação do modelo BLM (Beer Lambert Model) utilizado para amostras de baixa absorção. Ma-

¹<https://github.com/XAVIER-MICHEL/Simulacoes-espelho-termico>

lacarne et al. (2008) fizeram simulação comparando os dois modelos demonstrando que essa aproximação é válida para materiais com absorção de até $10^3 m^{-1}$.

Os gráficos dessa seção foram feitos simulando uma amostra de vidro LS-CAS dopado com 2 % de Nd_2O_3 (neodímio). Esse material tem condutividade térmica (k) de $1.534 \frac{W}{mK}$, coeficiente de expansão térmica (α_t) de $7.7 \cdot 10^{-6} (K^{-1})$, difusidade térmica (D) de $5.5 \cdot 10^{-7} (\frac{m^2}{s})$, coeficiente de Poisson (ν) de 0.29 e absorção (A_e) de $10^2 m^{-1}$ para o comprimento de onda de 350 nm (SATO, 2009).

Os parâmetros geométricos utilizados foram os mesmo utilizados no trabalho de Sato (2009) com raio do feixe de prova na amostra (ω_{1p}) de $241 \mu m$, raio do feixe de excitação na amostra (ω_{0e}) de $59 \mu m$, parâmetro de Rayleigh do feixe de prova (z_{cp}) de 20.62 cm, distância do foco do feixe de prova até a amostra (z_1) de 13.10 cm e distância da amostra até o detector de 512.2 cm. Esses foram parâmetros usados nas simulações dessa seção, com exceção dos casos em que esses parâmetros são ditos explicitamente no texto.

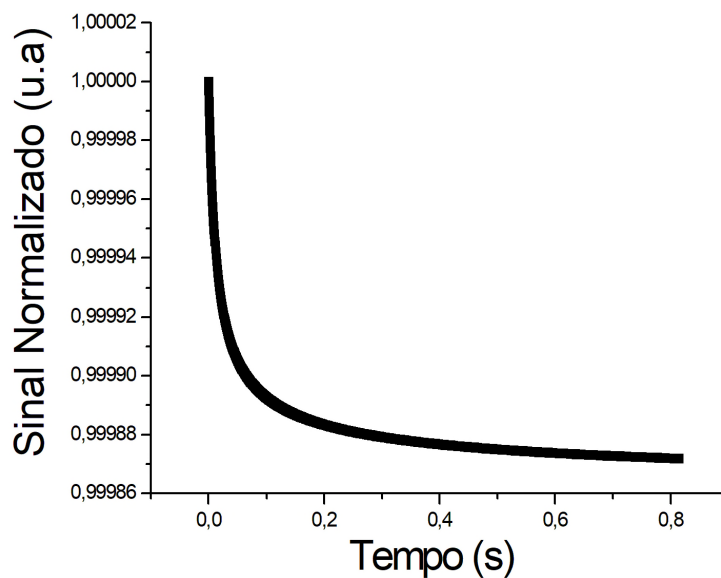


Figura 4 – Curva da intensidade normalizada do sinal de Espelho Térmico em função do tempo, usando o modelo LAM.

Inicialmente foi feito o gráfico do transiente do espelho térmico, vide figura 4. Nesse gráfico é possível ver que a intensidade decai com o passar do tempo. Isso indica que o material dilata fazendo a deformação agir como um espelho convexo (como na figura 2) quando a amostra é aquecida o que é esperado para a maioria dos materiais.

Nas figuras 5a e 5b é mostrado o comportamento das curvas quando o parâmetro m é variado. Na primeira (5a), que é a variação percentual da intensidade em função do parâmetro m , é possível ver que a curva tende a saturar quando m tende a infinito. Isso também pode ser visto na segunda figura quando a distância entre as curvas em pontos com o tempo de 1 segundo diminui conforme o m aumenta.

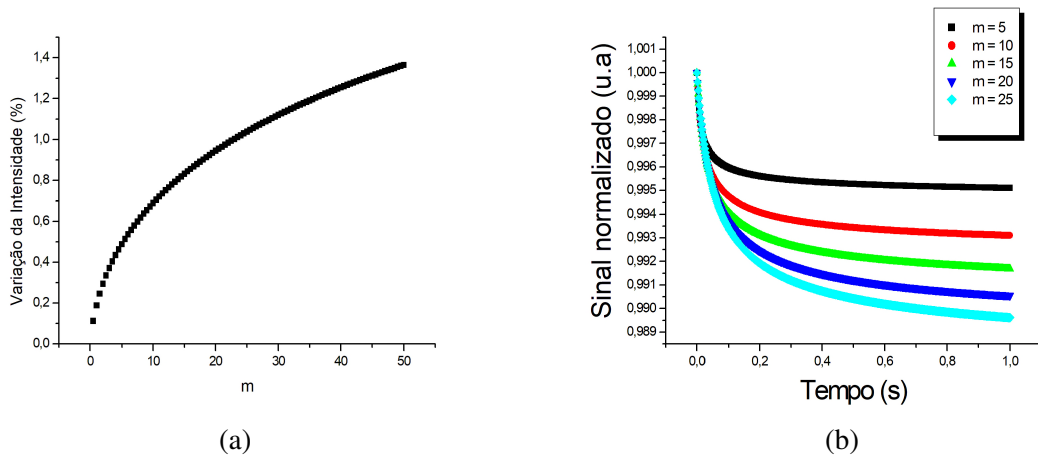


Figura 5 – (a) Variação percentual a intensidade com o fator m . (b) Transiente do espelho térmico quando se varia o m .

Esse resultado pode ser interpretado como: quando m aumenta ω_{1p} aumenta enquanto a ω_{0e} permanece constante, isso quer dizer que a cintura do feixe de prova consegue abranger uma parte maior da deformação, conforme a figura 2, aumentando, consequentemente, a intensidade do sinal como descrito na figura 5a. Porém a partir de um valor de m toda a deformação é coberta pelo feixe de prova fazendo com que aumentar o valor de m não cause alterações signifi-

cativas na intensidade observada, saturando a curva. Com isto podemos inferir que aumentar o parâmetro m tem efeito limitado na otimização do sinal obtido. Sendo assim, um valor de m em torno de 20 deve ser o suficiente para a maioria das amostras que se encaixem no modelo LAM.

Além disso, da Fig 6b possível ver que o aumento de m tende a fazer com que a curva transiente demore mais para atingir o regime estacionário. Isto impõe um limite prático na aquisição de dados, pois um valor maior de m exigiria uma frequência menor de modulação do chopper, conforme a figura 3.

O comportamento da curva quando se varia o parâmetro V foi analisado nas figuras 6a e 6b. Esse parâmetro diz respeito a distância entre a cintura do feixe de prova e a amostra. A possibilidade de existir um ponto onde é possível maximizar o sinal detectado vem da experiência prévia com a técnica da lente térmica onde a posição ideal da amostra é onde V vale 1.7 (MARTINS et al., 2009). Sendo assim, assumindo um procedimento similar tomamos $m=1$ (feixe único) e variamos a posição da amostra em relação à cintura de feixe, ou seja, variamos o parâmetro V .

De fato a figura 6a demonstra que existe um ponto de máximo para V em 1.3. Nesse ponto o sinal do transiente do espelho térmico é otimizado, ou seja há maior variação percentual no sinal nessa posição. A curva também mostra uma inversão em $V = -1.3$. Nessa posição o valor da intensidade quando o tempo tende a infinito ($I \rightarrow \infty$) é maior que o valor da intensidade inicial (I_0). Isso indica uma inversão na figura de transiente. Este fato foi observado para o caso da lente térmica e para a técnica de Z-scan (JACINTO et al., 2006).

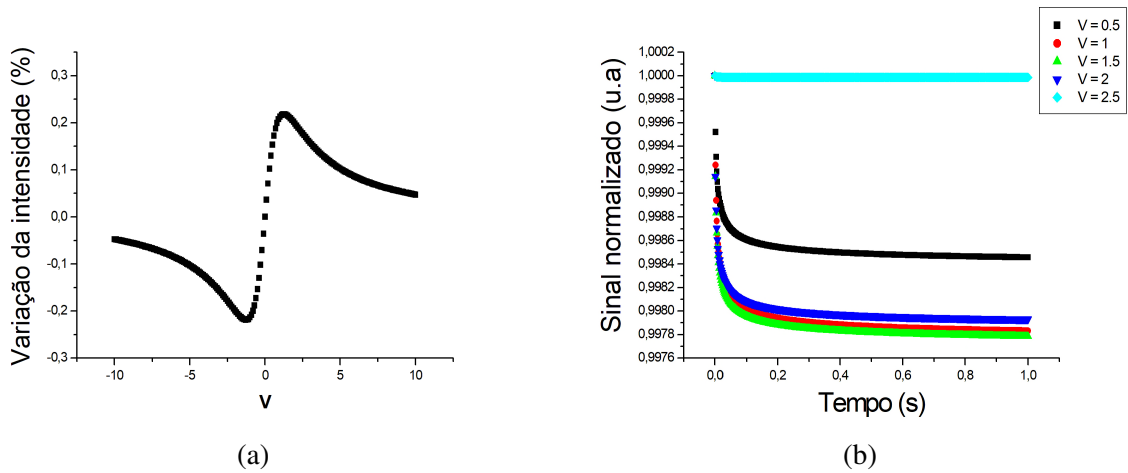


Figura 6 – Variação percentual a intensidade em função parâmetro V (a). Transiente do espelho térmico para $m = 1$ e diferentes valores de do parâmetro V (b).

Foi verificada a variação da intensidade, $I(t = 0) - I(t \rightarrow \infty)$, em função da potência incidente nas figuras 7a e 7b. Neste caso, o intuito é analisar se esta relação é linear, pois isto permitiria estimar a potência necessária para obter uma variação de sinal que seja detectável em nosso sistema de aquisição.

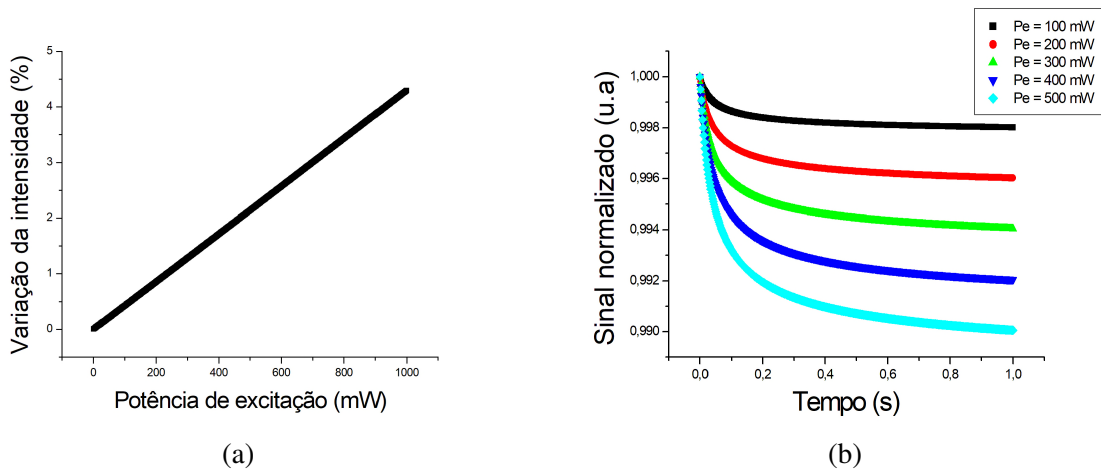


Figura 7 – (a) Gráfico do transiente do espelho térmico quando se varia a potência de excitação. (b) Gráfico da variação percentual a intensidade com a potência de excitação.

Foi observado que a curva apresenta um comportamento crescente o que é esperado, pois quando se bombeia mais potência na amostra mais energia é absorvida por ela aumentando o tamanho da deformação na amostra e também a divergência ou convergência do espelho formado. Outra característica apresen-

tada é o carácter linear da curva o que possibilita estimar o sinal obtido para uma determinada potência. A partir desta simulação poderemos estimar a potência mínima necessária para obter uma variação de sinal detectável em nosso sistema de aquisição, para amostras com características semelhantes.

Por fim foi feito um gráfico do sinal de espelho térmico (θ_{et}) com relação a variação de intensidade obtida. Os gráficos mostraram uma relação linear o que pode possibilitar obter constantes como razão de Poisson e expansão térmica linear da amostra por meio do estudo experimental da variação de intensidade sem necessitar de ajustar a equação 3.11 o que é uma das dificuldades da técnica.

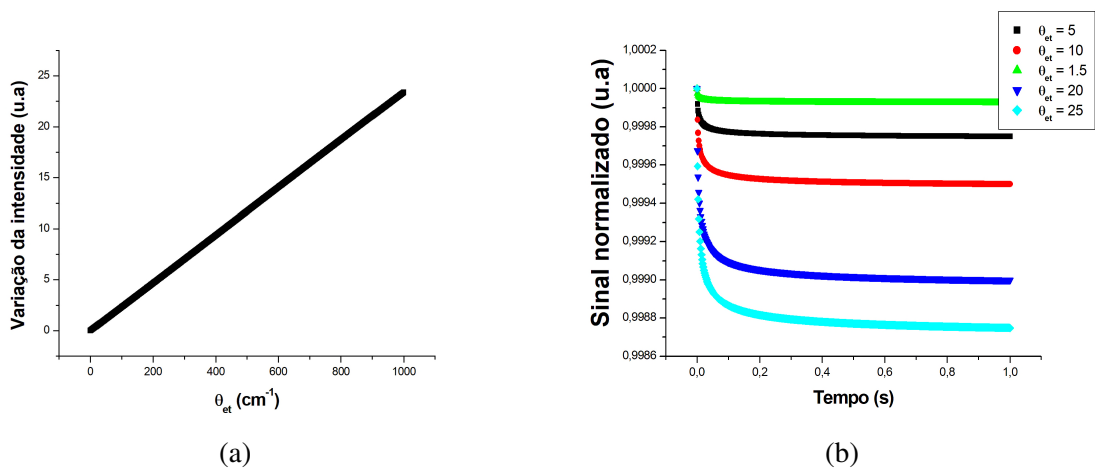


Figura 8 – Gráfico da variação percentual a intensidade com relação ao θ_{et} (a). Gráfico do transiente do espelho térmico quando se varia o θ_{et} (b).

Até o presente momento, dada a complexidade dos modelos teóricos utilizados, não nos foi possível fazer o ajuste direto do transiente de ET utilizando a equação 3.3 ou a equação 3.9 para obter os valores de t_c ou θ_{et} . Logo as simulações da figura 7a propõem uma abordagem empírica (que ainda precisa ser validada) para a obtenção do parâmetro θ_{et} . Caso possa ser utilizada esta abordagem permitirá uma análise de dados bem mais rápida que o ajuste direto da curva.

4.1.2 MODELO HAM

O Hight Absorption Model (HAM) é a aproximação do Beer Lambert Model (BLM) para altas absorções. Segundo Astrath et al. (2009) esse modelo pode ser usado para absorções maiores que $10^5 m^{-1}$ com erro menor que 1% quando comparado com o modelo BLM.

Para obter os gráficos dessa seção foram considerados os dados da amostra de manganês metálico. Essa amostra tem difusividade térmica (D) de $22 \cdot 10^{-7} \frac{m^2}{s}$, coeficiente de expansão térmica (α_t) $23 \cdot 10^{-6} K^{-1}$, condutividade térmica (k) $7.8 \frac{W}{mK}$, razão de Poisson (ν) 0.24 e absorção de $7.86 \cdot 10^7 (m^{-1})$ para o comprimento de onda de 514,5 nm (SATO, 2009).

Os parâmetros geométricos usados foram raio do feixe de excitação na amostra (ω_{0e}) de $57 \mu m$, raio do feixe de prova da amostra (ω_{0p}) de $305 \mu m$, comprimento de onda do feixe de prova (λ_p) de $632.8 nm$, potência de excitação (P_e) $9.64 mW$, parâmetro de Rayleigh do feixe de prova (z_{cp}) $2.3 cm$, distância do foco do feixe de prova até a amostra (z_1) $10.10 cm$, distância entre a amostra e o detector (z_2) $550.10 cm$. Esses foram os parâmetros usados para todas simulações com exceção de quando dito explicitamente.

Com esses parâmetros foi simulado o gráfico do transiente de espelho térmico para o manganês conforme apresentado na figura 9. Como esperado o gráfico apresentado decai com o tempo o que indica que a deformação age como um espelho convexo. É possível notar também que o tempo até a saturação da curva é menor do que no modelo LAM isso também é esperado já que o tempo característico do espelho térmico é inversamente proporcional a difusividade térmica do material, que na amostra de manganês é 10 vezes maior que no vidro de LSCAS.

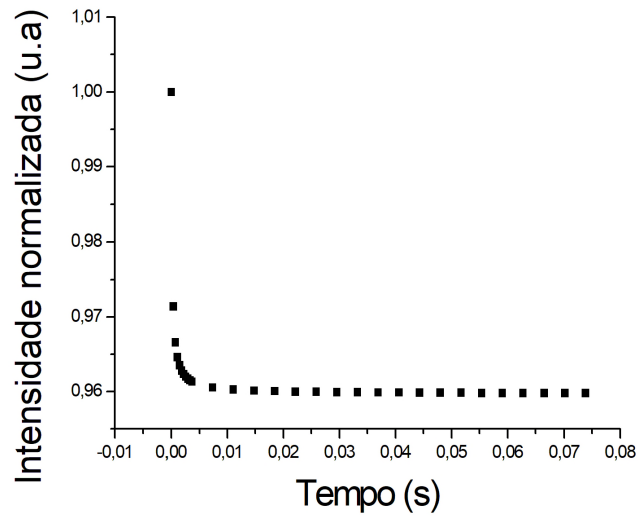


Figura 9 – simulação do comportamento transiente de uma amostra de manganês excitada em 514,5 nm com 9.64 mW de potência incidente.

Assim como no modelo LAM foi feito um gráfico do parâmetro V com relação a variação de intensidade 10a e as curvas transiente da intensidade com relação ao tempo apresentadas na figura 10b. O comportamento é semelhante ao encontrado no LAM com o pico agora em 2.27. Foi assumido também o modelo de feixe único ($m=1$).

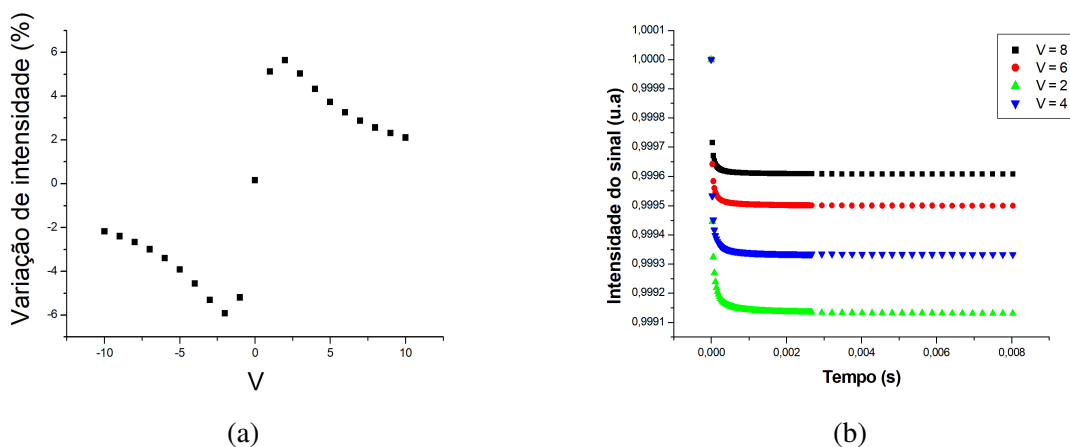


Figura 10 – (a) Variação percentual a intensidade em função do parâmetro V . (b) Transiente do espelho térmico quando se varia o parâmetro V .

Também foram feitos os gráficos da variação do sinal de espelho térmico em função do parâmetro m mostrado na figura 11a e os transientes com dife-

rentes valores de m mostrado na figura 11b. Note que outra vez, após $m = 20$ o aumento de m não gera um aumento significativo na variação da intensidade. Desta forma pode-se inferir que esse valor seja o ideal para a otimização do sinal.

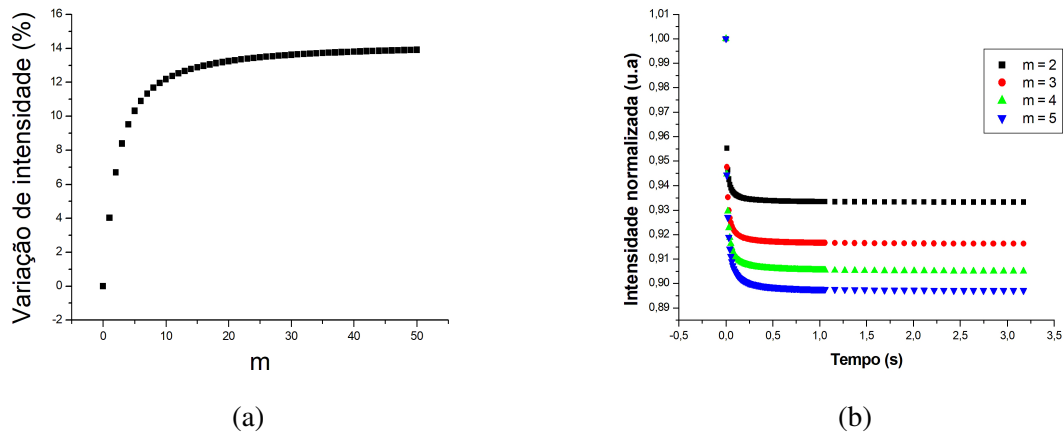


Figura 11 – (a) Variação percentual da intensidade em função do parâmetro m . (b) Transiente do espelho térmico quando se varia o parâmetro m .

O gráfico da potência em função da variação do sinal é apresentado na figura 12a e os gráficos do transiente do espelho térmico variando a potência foram apresentados na figura 12b. De acordo com o gráfico 12a é possível perceber um desvio do comportamento linear para potências maiores que 15 mW. Na figura 12b é possível perceber que para altas potências a curva tende a saturar.

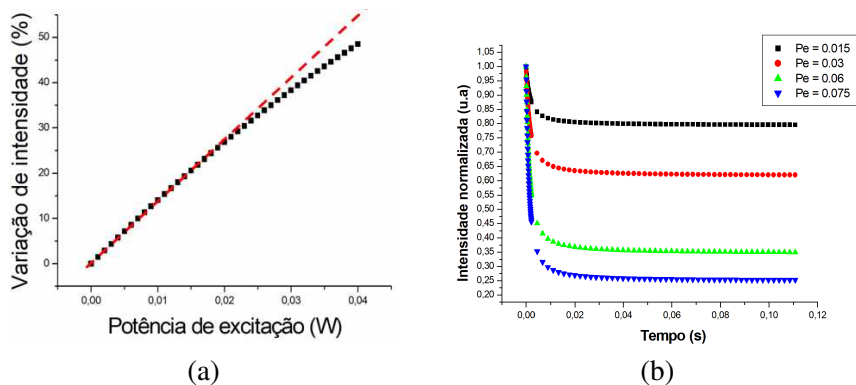


Figura 12 – (a) Variação percentual da potência de excitação. (b) Transiente do espelho térmico quando se varia a potência de excitação.

Por fim, é importante salientar que para estas simulações, notamos um aumento expressivo no tempo de computação para obter os gráficos. Enquanto o modelo LAM tomava alguns segundos para completar uma simulação, o modelo HAM exigiu um tempo muito maior. Em alguns gráficos este tempo foi da ordem de horas. Com isto inferimos que ajustar os dados experimentais, utilizando as estratégias atuais, será no mínimo desafiador. Logo, se faz necessário procurar novas abordagens computacionais para poder utilizar de forma adequada a técnica de Espelho Térmico na análise dos dados experimentais.

4.2 MEDIDAS PRELIMINARES DO SINAL DE ESPELHO TÉRMICO DE UMA AMOSTRA METÁLICA

Foram feitas também medidas do sinal de espelho térmico de uma amostra metálica de alumínio puro, conforme mostrada na figura 13, para estudar o efeito experimentalmente. Essa amostra passou por um processo de polimento químico antes de ser utilizada para aumentar a reflexão de sua superfície.



Figura 13 – Amostra de Alumínio.

Esse metal apresenta a constante de difusividade térmica (D) de $0.94 \frac{cm^2}{s}$, coeficiente de Poisson de 0.34 (ν), coeficiente de expansão térmica (α_t) de $23.6 \cdot$

$10^{-6} K^{-1}$, condutividade térmica (k) de $2.37 \frac{W}{cm \cdot K}$ de , e absorção de A_e de $6.21 \cdot 10^7 m^{-1}$ para o comprimento de onda de 830 nm (LIDE, 2004; PARKER et al., 1961; COMTE; STEBUT, 2002; CALLISTER; RETHWISCH et al., 2007).

Para realizar o estudo desse material foi usado um laser de diodo com comprimento de onda de 830 nm como laser de excitação (LE). Esse tipo de laser foi escolhido por apresentar uma alta potência permitindo obter um sinal melhor da amostra. Apesar disso os lasers de diodo apresentam uma divergência maior em uma direção fazendo com que seu perfil de intensidade não seja perfeitamente gaussiano. Como laser de prova foi usado um laser de He-Ne com comprimento de onda de 633 nm com modo gaussiano.

A modulação do feixe de excitação foi feita através de um gerador de sinais (CH) ligado diretamente ao controlador do laser. Para sua colimação foi usada uma lente (L2) de foco 2.5 cm, após isso esse feixe foi focado na amostra por uma lente (L3) de foco de 30 cm. O laser de prova foi focalizado na amostra por uma lente (L4) de foco 25 cm e coletado pelo fotodetector (PD) ligado a um osciloscópio. O arranjo experimental é praticamente o mesmo da figura 3.

Com relação aos parâmetros geométricos usados foram cintura do feixe de prova na amostra (ω_{1p}) $674.25 \mu m$, cintura do feixe de excitação na amostra (ω_{0e}) $129.1 \mu m$, parâmetro de Rayleigh do feixe de prova (z_{cp}) 7 cm, e a distância da amostra até o detector (z_2) 78.3 cm, distância do feixe de prova até a amostra (z_1) 18.2 cm, comprimento de onda do feixe de prova de (λ_p) 633 nm e comprimento de onda do feixe de excitação de (λ_e) 830 nm. Com esses parâmetros o valor de m é igual a 27.28 e o valor de V é igual a 2.92.

Com esses parâmetros e as constantes da amostra metálica o sinal de espelho térmico obtido foi coletado pelo osciloscópio (OC) e os dados obtidos foram

analisados no software de análise de dados Origin obtendo as curvas transientes apresentadas nas figuras 14, 15 e 16.

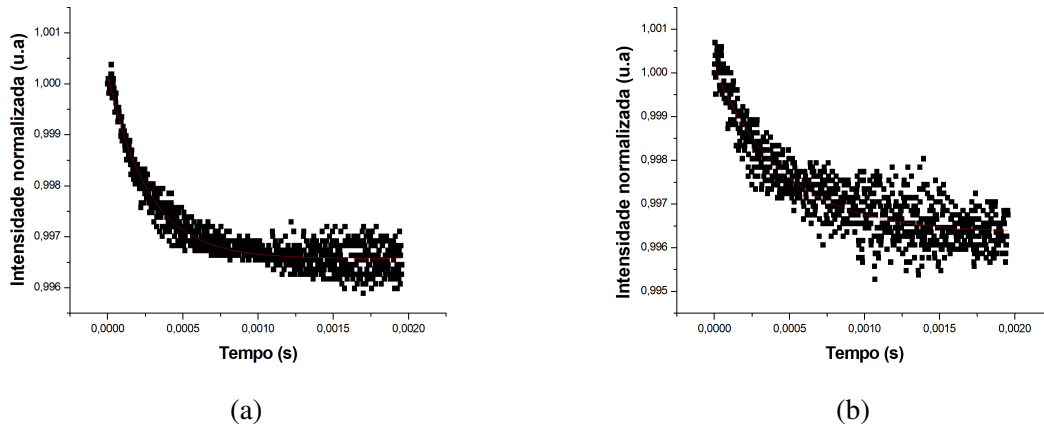


Figura 14 – (a) Gráfico do transiente de espelho térmico da amostra de alumínio com uma potência de 97 mW. (b) Gráfico do transiente de espelho térmico da amostra de alumínio com uma potência de 85 mW.

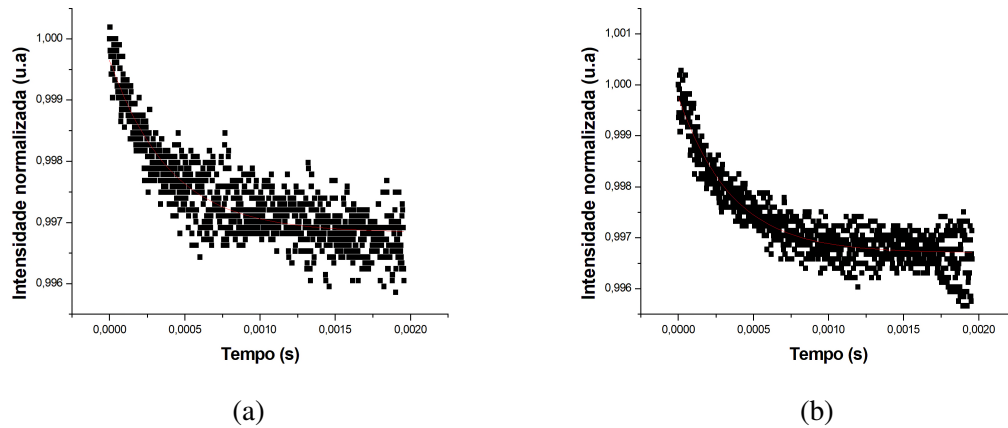


Figura 15 – (a) Gráfico do transiente de espelho térmico da amostra de alumínio com uma potência de 70 mW. (b) Gráfico do transiente de espelho térmico da amostra de alumínio com uma potência de 60 mW.

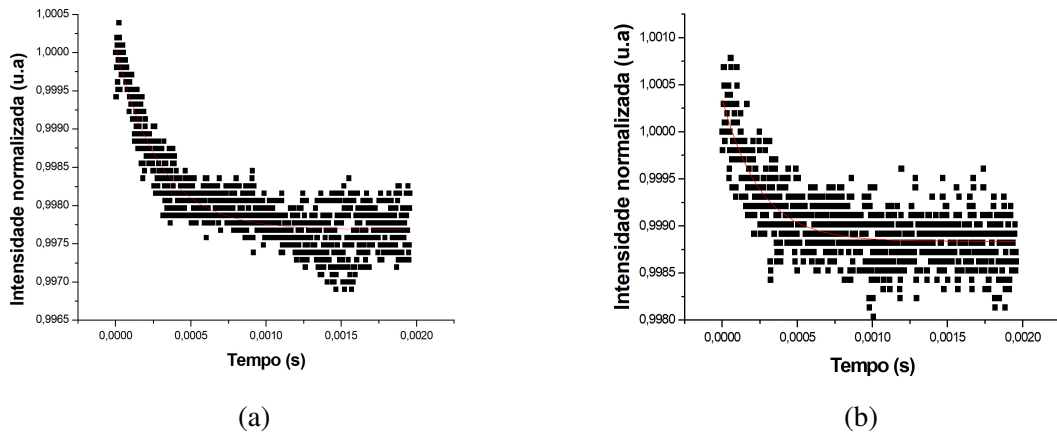


Figura 16 – (a) Gráfico do transiente de espelho térmico da amostra de alumínio com uma potência de 46 mW. (b) Gráfico do transiente de espelho térmico da amostra de alumínio com uma potência de 36 mW.

O comportamento das curvas seguiu o esperado para o alumínio, decaindo rapidamente com o tempo o que é uma característica da alta difusividade do metal. Porém a variação de intensidade obtida dessas curvas foi bem menor do que o esperado em comparação ao sinal do manganês metálico. Isso pode ser proveniente da diferença entre as amostras ou de uma forte dependência com o modo do laser, visto que o laser de diodo não possui modo Gaussiano. Para elucidar essas diferenças é necessário uma maior investigação.

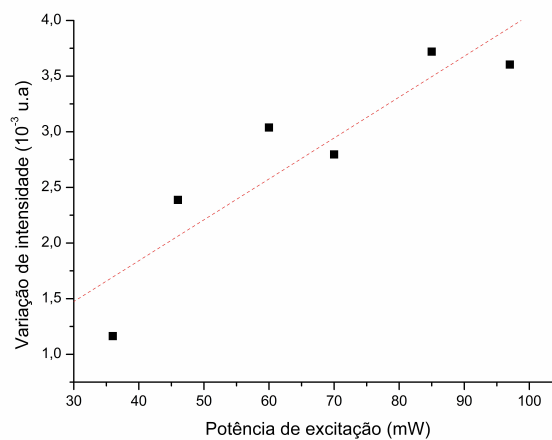


Figura 17 – Sinal de espelho em função da potência do laser de excitação.

Também foi feito o gráfico do comportamento do sinal de espelho térmico

obtido em função da potência de excitação conforme a figura 17.

Pela figura aparentemente a curva não segue um comportamento linear. Como as potências usadas estão acima de 36 mW, o resultado está de acordo com o resultado obtido na figura 12a onde a curva fogia do resultado linear em 15 mW. Nesse caso seria necessário uma investigação teórica mais aprofundada para tentar encontrar o comportamento da curva nessa escala de potência e mais medidas experimentais para compreender o resultado obtido.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

A técnica de espelho térmico consiste em uma ferramenta útil quando se pretende obter propriedades termo-ópticas de materiais opacos e semi-opacos. Atualmente essa técnica vem sendo implementada para estudar vidros dopados com terra rara.

Nesse trabalho foram feitas simulações sobre o comportamento da curva de intensidade quando são variados os parâmetros geométricos. Foi observado que para o modelo LAM o sinal de espelho térmico é otimizado quando o parâmetro V é aproximadamente 1.7 considerando o modelo de feixe único. Já para o modelo HAM o sinal é otimizado quando o parâmetro V é equivalente 2.27.

Já para o parâmetro m foi observado que em ambos os modelos para valores de m maiores que 20 não ocorrem alterações significativas no sinal de espelho térmico obtido. Logo, para a realização dessa técnica, seria ideal manter esse parâmetro nesse valor.

Quanto a potência no modelo LAM foi observado que crescente e linear para potências de até 1 Watt, o que indica a possibilidade de estimar o sinal obtido nessa técnica. Já para o modelo HAM foi observado que o comportamento linear se mantém só até a potência de aproximadamente 15 mw e em altas potência o sinal tende a saturar.

Dessa forma os parâmetros que otimizam o sinal obtido no modelo LAM é o parâmetro V igual a 1.3 e o parâmetro m igual 20 e uma potência alta. Já para o modelo HAM o ideal é o V igual a 2.27 e o m igual a 20, quanto a

potência é necessário realizar mais simulação para encontrar a potência em que se obtém o sinal máximo, mas pode se estimar que a partir 0.5 W não ocorra muitas alterações no sinal obtido.

Após isso foram tiradas medidas preliminares do sinal de espelho térmico de uma amostra de alumínio sendo possível obter o transiente de espelho térmico. A forma da curva transiente e o tempo até chegar ao estado estacionário estão de acordo com o esperado. Porém as medidas apresentaram um sinal menor do que o esperado em comparação com o manganês metálico sendo necessário retirar mais medidas para uma maior investigação.

Como trabalho futuro esperamos repetir o experimento de ET utilizando um laser com modo Gaussiano, para a excitação, e obter os parâmetros fototérmicos de amostras conhecidas. Utilizando os parâmetros geométricos ideais obtidos para realizar medidas do sinal de espelho térmico e observar se realmente ele é amplificado.

REFERÊNCIAS

- ADACHI, S. *The handbook on optical constants of metals: in tables and figures*. [S.l.]: World Scientific, 2012.
- ALMOND, D. P.; PATEL, P.; PATEL, P. *Photothermal science and techniques*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 1996. v. 10.
- ASTRATH, F. B. et al. Time-resolved thermal mirror technique with top-hat cw laser excitation. *Optics express*, Optical Society of America, v. 16, n. 16, p. 12214–12219, 2008.
- ASTRATH, N. et al. Top-hat cw laser induced thermal mirror: a complete model for material characterization. *Applied Physics B*, Springer, v. 94, n. 3, p. 473, 2009.
- ASTRATH, N. et al. Time-resolved thermal mirror for nanoscale surface displacement detection in low absorbing solids. *Applied Physics Letters*, AIP, v. 91, n. 19, p. 191908, 2007.
- BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. Introdução à difração de raios-xem cristais. *Universidade Federal do Ceará*, p. 1–20, 2000.
- CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. et al. *Materials science and engineering: an introduction*. [S.l.]: John wiley & sons New York, 2007. v. 7.
- COMTE, C.; STEBUT, J. V. Microprobe-type measurement of young's modulus and poisson coefficient by means of depth sensing indentation and acoustic microscopy. *Surface and Coatings Technology*, Elsevier, v. 154, n. 1, p. 42–48, 2002.
- EDINBURG INSTRUMENTS. *The Beer-Lambert Law*. Disponível em: <<https://www.edinst.com/blog/the-beer-lambert-law/>>. Acesso em: 12 nov. 2019.
- EINSTEIN, A. Zur quantentheorie der strahlung. *Phys. Z.*, v. 18, p. 121–128, 1917.
- JACINTO, C. et al. Thermal lens and z-scan measurements: Thermal and optical properties of laser glasses—a review. *Journal of non-crystalline solids*, Elsevier, v. 352, n. 32-35, p. 3582–3597, 2006.
- JACKSON, W. B. et al. Photothermal deflection spectroscopy and detection. *Applied optics*, Optical Society of America, v. 20, n. 8, p. 1333–1344, 1981.

KUCHITSU, K. Comparison of molecular structures determined by electron diffraction and spectroscopy. ethane and diborane. *The Journal of Chemical Physics*, AIP, v. 49, n. 10, p. 4456–4462, 1968.

LIDE, D. R. *CRC handbook of chemistry and physics*. [S.l.]: CRC press, 2004. v. 85.

LIMA, S. et al. Temperature dependence of thermo-optical properties of fluoride glasses determined by thermal lens spectrometry. *Physical Review B*, APS, v. 60, n. 22, p. 15173, 1999.

MALACARNE, L. et al. Nanoscale surface displacement detection in high absorbing solids by time-resolved thermal mirror. *Applied physics letters*, AIP, v. 92, n. 13, p. 131903, 2008.

MARSHALL, J. The 2014 bowman lecture—bowman's and bruch's: a tale of two membranes during the laser revolution. *Eye*, Nature Publishing Group, v. 29, n. 1, p. 46, 2015.

MARTINS, V. M. et al. Desenvolvimento e caracterização fototérmica de novos materiais vítreos dopados com íons emissores terras-raras. Universidade Federal de Uberlândia, 2009.

PARKER, W. et al. Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity. *Journal of applied physics*, AIP, v. 32, n. 9, p. 1679–1684, 1961.

SATO, F. *Desenvolvimento da Técnica de Espelho Térmico*. Tese (Doutorado) — Universidade Estadual de Maringá, 2009.

SATO, F. et al. Time-resolved thermal mirror method: a theoretical study. *Journal of applied physics*, AIP, v. 104, n. 5, p. 053520, 2008.

SELL, J. *Photothermal investigations of solids and fluids*. [S.l.]: Elsevier, 2012.

SOLÉ, J.; BAUSA, L.; JAQUE, D. *An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2005.

ZILIO, S. C. Óptica moderna. *São Carlos-SP: Instituto de Física de São Carlos*, v. 93, p. 217–233, 2009.